

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-121180

(43) Date of publication of application : 12.05.1998

(51) Int.Cl.

C22C 27/06
 C22C 1/00
 C22C 30/00
 C22F 1/11
 // C22F 1/00
 C22F 1/00

(21) Application number : 08-273438

(71) Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22) Date of filing : 16.10.1996

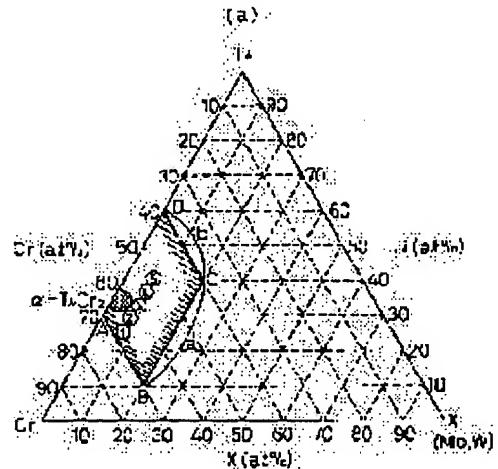
(72) Inventor : NAKAMURA KENJI
IBA HIDENORI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy requiring no particular use of expensive alloying elements such as V, having a hydrogen absorbing and releasing capacity equal to that of the conventional BCC type hydrogen storage alloy, and advantageous in respect of manufacturing costs, and its production.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy has a composition represented by formula $Ti100-a-bCrXb$ [where X is at least either of Mo and W and the symbols (a) and (b) satisfy, by atomic %, $40 \leq a \leq 70$ and $0 < b \leq 20$, respectively] and also has a crystalline cubic structure composed of body-centered structure (BCC type). As the method of manufacture of this hydrogen storage alloy, the aforesaid alloy is melted and cast, and the resultant ingot is held at $1200-1400^{\circ}\text{C}$ (excluding TiCr single phase region) for 1-5hr and then subjected to rapid cooling treatment, by which the crystalline structure is provided with body-centered cubic structure (BCC type) at ordinary temp.



(b)

	A	Cr	X
①	27	55	?
②	30	63	?
③	31	60	?
④	36	57	?
⑤	39	54	?

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

Searching PAJ

examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP410121180A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10121180 A

TITLE: HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS
PRODUCTION

PUBN-DATE: May 12, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
NAKAMURA, KENJI
IBA, HIDENORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA MOTOR CORP	N/A

APPL-NO: JP08273438

APPL-DATE: October 16, 1996

INT-CL (IPC): C22C027/06, C22C001/00 , C22C030/00 , C22F001/11 ,
C22F001/00
, C22F001/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy

requiring no

particular use of expensive alloying elements such as V, having a hydrogen absorbing and releasing capacity equal to that of the conventional BCC type hydrogen storage alloy, and advantageous in respect of manufacturing costs, and its production.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy has a composition represented by formula $Ti<SB>100-a-b</SB>Cr<SB>a</SB>X<SB>b</SB>$ [where X is at least either of Mo and W and the symbols (a) and (b) satisfy, by atomic %, $40 \leq a \leq 70$ and $0 < b \leq 20$, respectively] and also has a crystalline cubic structure composed of body-centered structure (BCC type). As the method of manufacture of this hydrogen storage alloy, the aforesaid alloy is melted and cast, and the resultant ingot is held at $1200-1400^\circ C$ (excluding TiCr single phase region) for 1-5hr and then subjected to rapid cooling treatment, by which the crystalline structure is provided with body-centered cubic structure (BCC type) at ordinary temp.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-121180

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 22 C 27/06		C 22 C 27/06
1/00		1/00
30/00		30/00
C 22 F 1/11		C 22 F 1/11
// C 22 F 1/00	6 4 1	1/00 6 4 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-273438

(22)出願日 平成8年(1996)10月16日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 中村 賢治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 射場 英紀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

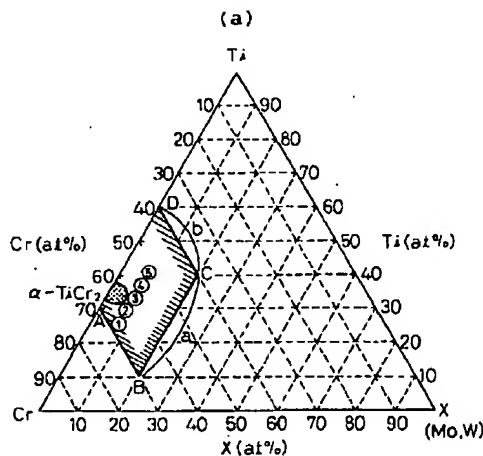
(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に高価なV等の合金元素を使用することなく、かつ従来のBCC型水素吸蔵合金と同レベルの水素吸放出能を有する製造コスト的に有利な水素吸蔵合金およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ 、但し、XはMo, Wの少なくとも1種で、式中 a, bは原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$, $0 < b \leq 20$ で表され、かつ結晶立方構造が体心構造(BCC型)であることを特徴とし、前記合金を、溶解・鋳造後、前記インゴットを $1200 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ (ただし、 $TiCr_2$ 単相領域を除く) の温度で1~5時間保持し、その後急冷処理することによって、結晶構造が常温で体心立方構造(BCC型)を有するようになすことを特徴とする。



	Ti (at%)	Cr (at%)	X (at%)
①	27	66	7
②	30	63	7
③	33	60	7
④	36	57	7
⑤	39	54	7

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ 、但し、XはMo、Wの少なくとも1種で、式中a、bは原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表され、かつ結晶構造が体心立方構造(BCC型)であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】請求項1の合金を、溶解・鋳造後、該インゴットを $1200\sim1400^{\circ}\text{C}$ (ただし、 $TiCr_2$ 単相領域を除く)の温度で1~5時間保持し、その後急冷処理を施すことによって、結晶構造が常温で体心立方構造(BCC型)を有するようになすことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に高価なV等の合金元素を使用することなく、かつ従来のBCC型水素吸蔵合金と同レベルの水素吸放出能を有し、製造コスト的に有利な水素吸蔵合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、その体積密度は、液体あるいは固体水素とほぼ同等あるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、V、Nb、TaやTiVMn系、TiVCr系合金などの体心立方構造(以下BCCと呼称する)の金属は、すでに実用化されているLaNi₅などのAB₅型合金やTiMn₂などのAB₂型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することが古くから知られていた。これは、BCC構造では、その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、計算による水素吸蔵量がH/M=2.0(原子量50程度のTiやVなど合金では約4.0wt%)と極めて大きいためである。

【0003】また、純バナジウム合金においては、結晶構造から計算された値とほぼ同じ約4.0wt%を吸蔵し、その約半分を常温常圧下で放出する。同じ周期表の5A族の元素のNbやTaにおいても同様に大きな水素吸蔵量と良好な水素放出特性を示すことが知られている。しかし、V、Nb、Taなどの純金属では、コストが非常に高いため、水素タンクやNi-MH電池などある程度の合金量を必要とする工業的な応用では、Ti-VなどのBCC構造を有する成分範囲の合金において、その特性が検討されてきた。一方、このようなTiを含むBCC型水素吸蔵合金は、高容量であるがいざれも高価なVを含むので、これに対してVを含むことなくかつ同等レベルの容量を有する水素吸蔵合金は、電気自動車(EV)用水素タンクなどの高容量な水素吸蔵合金を必要とするアプリケーションにおいて、画期的なコストメリットが期待できる。

【0004】また、VはNi-MH電池中の電解液に溶

2

出するが、これを含まない合金では、Ni-MH電池の負極材への適用も期待できる。この分野の公知技術として、特開平4-210446号公報には、比較的安い材料費で水素吸蔵量を増大し、さらに反応速度を大きくすることを目的に、 $TiCrMo$ 系および $TiCrMoFe$ 系において、高純度Arガス雰囲気下でアーク溶解し、 -40°C での水素吸放出量、さらに吸蔵・放出の効率、および反応速度を改善できることが開示されている。また、特開昭61-176067号公報には、Ti-Cr合金にアルカリ土類金属等から選ばれる一種の元素を添加して、充放電によるサイクル寿命の長い水素吸蔵電極を提供するための水素吸蔵合金が開示されている。

【0005】しかし、これらのBCC合金では、V系において問題とされている反応速度が遅い、活性化が困難という点に加えて、実用的な温度・圧力では吸蔵するのみで放出量は少ない等の新しい問題点も生じている。この結果、BCC相を主たる構成相とする合金は、いまだ実用には至っていない。さらに、V等の高価な合金元素を含有せず、かつ水素吸放出特性が優れた合金の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のBCC型水素吸蔵合金のTi-V-Mn系、Ti-V-Cr系合金におけるVをMoおよび/またはWで置換することを検討し、高容量で安価な水素吸蔵合金を提供する。また、本発明の他の目的は、前記製造コスト的に有利で水素吸放出特性が優れた合金により、水素タンクやNi-MH電池用として工業的規模に適用可能とする水素吸放出特性を有する水素吸蔵合金を提供する。また、本発明の別の目的は、上記の新規BCC合金によって、低コストで工業的規模における製造を可能とするための最適な製造工程を熱処理方法で達成する。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ 、但し、XはMo、Wの少なくとも1種で、式中a、bは原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表され、かつ結晶構造が体心立方構造(BCC型)であることを特徴とする水素吸蔵合金によって達成される。また、上記の目的は、前記合金を、溶解・鋳造後、前記インゴットを $1200\sim1400^{\circ}\text{C}$ (ただし、 $TiCr_2$ 単相領域を除く)の温度で1~5時間保持し、その後急冷処理をすることによって、結晶構造が常温で体心立方構造(BCC型)を有するようになすことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の合金の例として、Ti-Cr-Mo系合金での範囲を、図1に示す。この三元状態図では、Ti-Cr系の $TiCr_2$ であるラーベス相

の单相領域が存在し、本発明はこの範囲を回避し結晶構造がBCCからなる範囲とするものである。すなわち、図1の点A(Ti₃₀Cr₇₀)、B(Ti₁₀Cr₇₀X₂₀)、C(Ti₄₀Cr₄₀X₂₀)、およびD(Ti₆₀Cr₄₀)からなる線分で囲まれた範囲内で、ただし、AD以外の線分上を含む組成とするものである。

【0009】一方、これまでの本発明者等の知見では、BCC合金のなかでも、その内部でスピノーダル分解により、ナノオーダーの微細な二相に規則的に分解した合金では、水素放出特性が著しく改善される。本三元系合金の基本となる二元系状態図で、特にTi-Cr系、Cr-Mo系およびCr-W系では、二相分離の領域が存在することがわかる。一例として図6に、Ti-Cr系の二元の状態図を示す。この図では、TiCr₂の1370°Cと共析点を結ぶ二相分離の固相線があり、これ以上の温度では、均一BCC相である。このような状態図においては、スピノーダル分解により形成され特定の結晶方位に成長した格子定数の異なる二相が、1.0nmから10.0nmの間隔で周期的構造を有することになる。

【0010】この規則的なナノオーダー周期構造により、BCC合金が構造的に持つ大きな水素吸蔵量を、実用的な温度と圧力域で放出させ、かつ活性化条件を緩和し、反応速度を改善することができる。一方、本発明の合金系におけるBCC均一相の存在領域をより具体的に示したのが、図5のTiCr₂と第三元素としてのMoおよび/WまたはWをXとした擬二元系状態図である。この図で本発明の熱処理温度は斜線で表示される部分、すなわち、前記TiCr₂単相領域を除外して、BCCを均一に室温まで持ち来ることが可能なる範囲とするものである。

【0011】以上のように、本発明は、高価なVを用いることなく、従来のBCC型水素吸蔵合金と同レベルの水素吸放出能を有する合金を提供可能とする。さらに、製造工程の最適化によるコスト化も可能とする。次に、本発明の合金組成および熱処理条件について説明する。本発明の合金組成は、Ti、Crと、Moおよび/WまたはWを成分とするので、従来のV等を使用した水素吸蔵合金に比較して、コストを低減しつつV等をMoおよび/WまたはWで置換した成分であり、状態図における溶体化処理範囲を拡大し、そのため相分離が十分に起こり、二相状態で水素吸放出特性に優れた合金が得られる。以下、本発明の成分限定理由について説明する。一般式Ti_{100-a-b}Cr_aX_b、但し、XはMoおよび/WまたはW、式中a、bは原子%表示で、40≤a≤70、0<b≤20で表される。前記組成範囲はBCC相の均一化と、熱処理による合金中の二相分離状態での結晶構造の歪みを最適化し、水素吸蔵合金としての水素の移動度を促進可能とする微細組織にできる最適なる組成といえる。

【0012】すなわち、Crが40at%未満では、水

素吸蔵合金の水素吸放出特性（圧力組成等温線：PCT線図）における平衡圧力が低く、吸蔵した水素を再び常温で取り出しが困難となる。また、Crが70at%超では、前記平衡圧力が高11常温での水素吸蔵量が少ない。さらに、Moおよび/WまたはWが、0at%では熱処理を施しても合金がBCC化されない。また、20at%超では水素吸蔵量が低下するため実用的でなくなる。このため上記の組成範囲に限定した。Moおよび/WまたはWの好ましい範囲は5%以上20%以下である。また、Crの好ましい範囲は50%以上70%以下である。

【0013】本発明では、前記合金をBCC相が均一に出現し、水素吸放出量を最大とするように、製造方法としての熱処理条件を規定した。すなわち、母合金を溶解・鋳造後、前記インゴットを、1200~1400°C（ただし、TiCr₂単相領域を除く）の温度で1~5時間保持し、その後油中または氷水中にて急冷処理することによって、合金をBCC化することを特徴とする。すなわち、本発明の熱処理条件としては、上記の組成範囲の合金においては、水素吸蔵量の高容量なBCC相が1200°C以上においてのみ安定に存在することになる。一方、誘導加熱法、アーク溶解法などにより溶融された合金は、通常冷却時に1200°C以下でより安定なC14ラーベス相へと変態する。このため、上記組成にてBCC相を形成するためには、高温安定なBCC相を常温まで凍結する必要がある。

【0014】

【実施例】本発明の実施例として水素吸蔵合金の試料を次のように作成した。組成は本発明の範囲、すなわち図1(a)のABC内に組成範囲として、図1(b)に示す①Ti₂₇Cr₆₆Mo₇、②Ti₃₀Cr₆₃Mo₇、③Ti₃₃Cr₆₀Mo₇、④Ti₃₆Cr₅₇Mo₇、⑤Ti₃₉Cr₅₄Mo₇に成分調整した。試料は、全て水冷鋼ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットを行った。本実施例のデータはすべて鋳造後1400°Cで2時間加熱した後水冷する熱処理を行って組織をBCCとし、このインゴットを空气中で粉碎し、活性化処理として、60°C、10⁻⁴torr真空引き+50atm水素加圧を4サイクル繰返し行った後、合金の水素吸蔵量と水素吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法(JIS H7201)に規定されている真空原点法で行ったものである。

【0015】また、合金の構造解析は、透過電子顕微鏡と付属のEDX(エネルギー分散型X線回折)を用いて行った。さらに透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により求めることができる。リートベルト解析には、無機材質研究所泉博士の開発した解析ソフトRIETAN9

4を用いた。

【0016】図2は本実施例の前記①～⑤の試料についての0°Cでの水素吸蔵および放出過程を示す図である。この図で、①Ti₂₇Cr₆₆Mo₇ および②Ti₃₀Cr₆₃Mo₇ は水素吸蔵量が小さく殆ど放出しない。③Ti₃₃Cr₆₀Mo₇ および④Ti₃₆Cr₅₇Mo₇ では、水素吸蔵量が改善され、③Ti₃₃Cr₆₀Mo₇ のプラト平衡圧はほぼ1 MPa に近く、④Ti₃₆Cr₅₇Mo₇ では1 MPa 以下で、吸蔵・放出とも最大の値を示し、プラト平坦性においても良好な値を示している。また、⑤Ti₃₉Cr₅₄Mo₇ については、水素吸蔵量は小さく、殆ど放出しない傾向を示している。図3に前記⑥Ti₃₉Cr₅₄Mo₇ について、0°Cおよび40°Cでの水素吸蔵特性を示す。本成分においては40°Cにおいて、水素吸蔵量および放出量ともに改善され、かつプラト圧における平坦性もかなり良好な結果であって、本成分系は実用上有望であることが分かった。

【0017】圧力組成等温線の平坦な領域の圧力（プラト平衡圧）は、図8(a) および(b) のようにTi/Crの組成比により変化する。この図はTi-Cr-Mo系のMoを7at%に固定して、TiとCrの量を変化させたものであ

*る。本発明では、水素タンクやヒートポンプなどのアプロケーションの使用環境として考えられる-40°Cで10 MPa以下の吸蔵圧を示す合金組成、および100°Cで0.01 MPa以上の放出圧を示す合金組成を請求範囲とした。

【0018】また、図4に、Ti₄₁Cr₅₆W₃について、前記と同様にアーク溶解後、1400°Cで2時間保持後、水焼入れの熱処理を施したサンプルの水素吸蔵および放出過程（PCT特性）を示す。この図で、40°Cでの最大水素吸蔵量は約2.3wt%、0°Cで約2.4wt%の良好な値を示し、放出特性においても40°Cでは、プラト圧における平坦性もかなり良好な結果を示している。図3および図4は略同一の水素吸蔵特性であって、このことから、WではMoに比較して原子量が約2倍であることから、添加量が少なくてもBCC化効果が十分に得られることによるものと考えられる。表1に本発明材と比較材の水素吸放出能の比較を示す。

【0019】

【表1】

試 料	組 成	水素吸蔵量(cc/g)	水素放出量(cc/g)
発明材	Ti ₃₃ Cr ₆₀ Mo ₇	598	423
	Ti ₃₆ Cr ₅₇ Mo ₇	674	502
比較材	Ti ₂₀ Cr ₇₃ Mo ₇	146	40

【0020】この表より、本発明のTi₃₃Cr₆₀Mo₇ では、水素吸蔵量が598cc/gで、放出量は598cc/gで、Ti₃₆Cr₅₇Mo₇ では、水素吸蔵量が674cc/gで、放出量は502cc/gと良好な値を示している。一方、比較材のTi₂₀Cr₇₃Mo₇では、水素吸蔵量が146cc/gで、放出量は40cc/gと前記本発明材に比較してかなり小さな値を示している。本発明材は明らかにラーベス合金より有効水素移動量が多く、水素吸放出特性に優れ、その特性値は従来のVを含むBCC合金と同レベルである。また、表2に組成④Ti₃₆Cr₅₇Mo₇について、母合金と熱処理後のXRDによるBCCとラーベス相との相分率を比較で示す。

【0021】図7(a) および(b) に、Ti₄₁Cr₅₆W₃についてのXRD (Cu電極、出力48kV) のX線相対強度と回折角度のチャートを示す。(a) 図は、アーク溶解直後のサンプルで、(b) 図は、熱処理材 (1400°C→水冷) についての結果である。アーク溶解直後ではラーベス相とその他相が存在していたが、熱処理によりBCC均一単相になっていることが分かる。

【0022】

【表2】

	B C C	ラーベス
母合金	0	100
1300°C×2hr-油冷	86	14

【0023】これより、母合金がラーベス単相であるのに対し、熱処理された合金は顯著にBCC化しているのが分かる。

【0024】

【発明の効果】本発明によって、高価なV等を含むことなく、かつ水素吸放出特性が従来のV等を含む合金並であるBCC型水素吸蔵合金が製造可能となる。また、合金原料費の大幅な削減が図れる。従って、本発明によつ★50 である。

★て、高容量なBCC型水素吸蔵合金を極めて低コストで製造することができ、各種用途への実用化が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のTi-Cr-X (Moおよび/またはW) 系の三元状態図上に示した図による組成を示し、(a) 組成範囲、(b) Ti-Cr-Mo系の実施例組成を示す図

【図2】本発明の実施例に係るTi-Cr-Mo系の組成による水素吸放出特性を示すPCT図である。

【図3】本発明の実施例に係るTi-Cr-Mo系の0°Cと40°Cにおける水素吸放出特性を示すPCT図である。

【図4】本発明の実施例に係るTi-Cr-W系の0°Cと40°Cにおける水素吸放出特性を示すPCT図である。

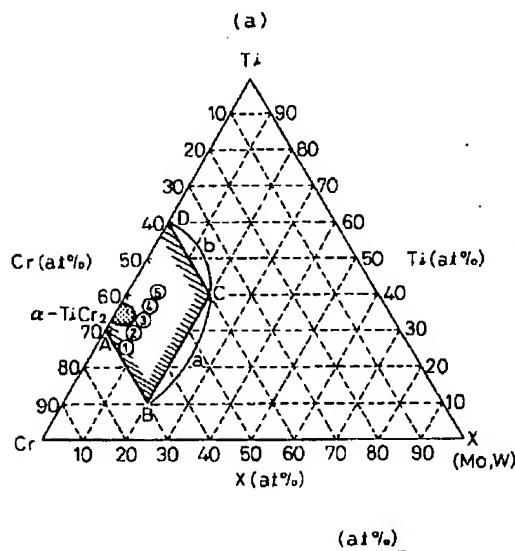
【図5】本発明の熱処理範囲をTi-Crz-X擬二元系状態図である。

【図6】本発明に関連するTi-Cr系二元状態図である。

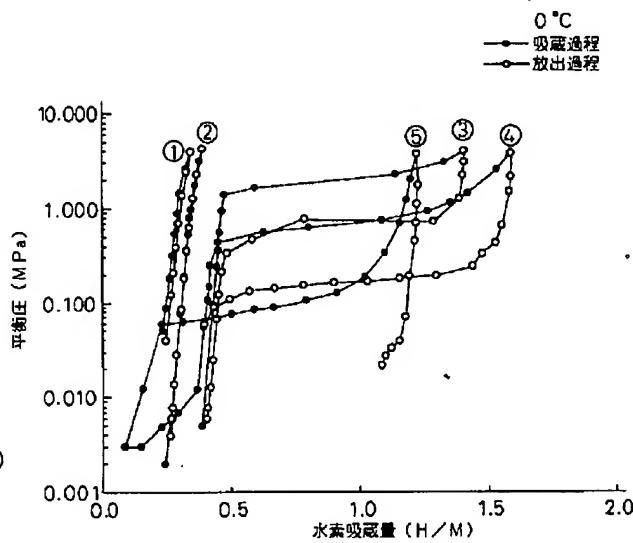
【図7】本発明の実施例に係るTi-Cr-W系のXRDのチャートで、(a)アーチ溶解直後、(b)熱処理後のものである。

【図8】本発明の実施例に係るプラト平衡圧とCr量との関係を示し、(a)-40°Cの吸収圧、(b)100°Cの放出圧を示す図である。

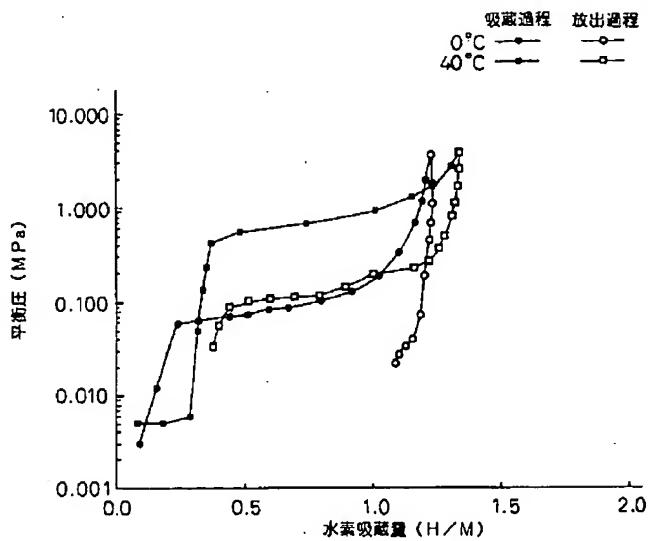
【図1】



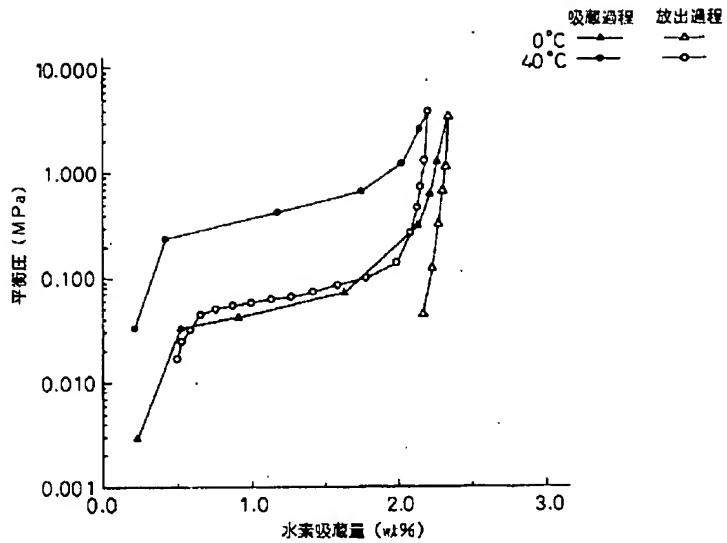
【図2】



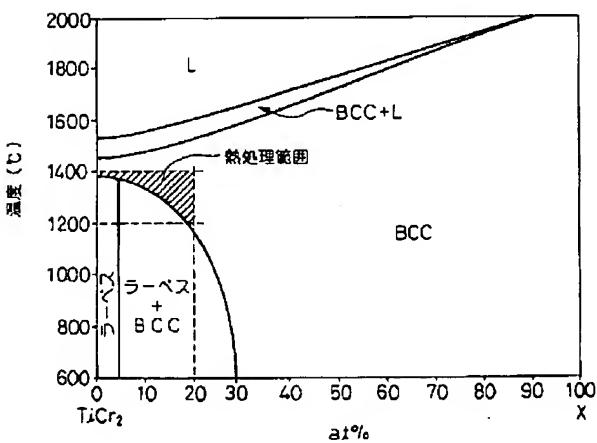
【図3】



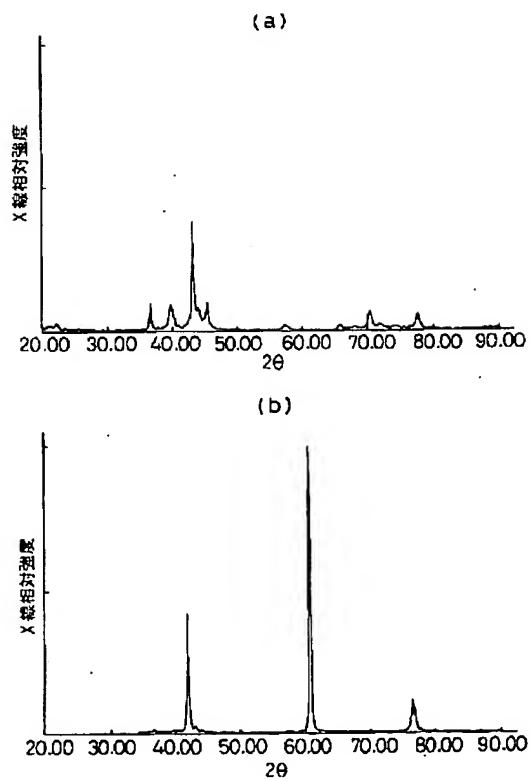
【図4】



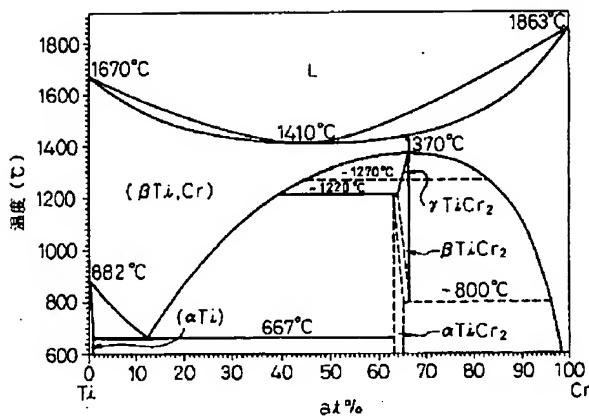
【図5】



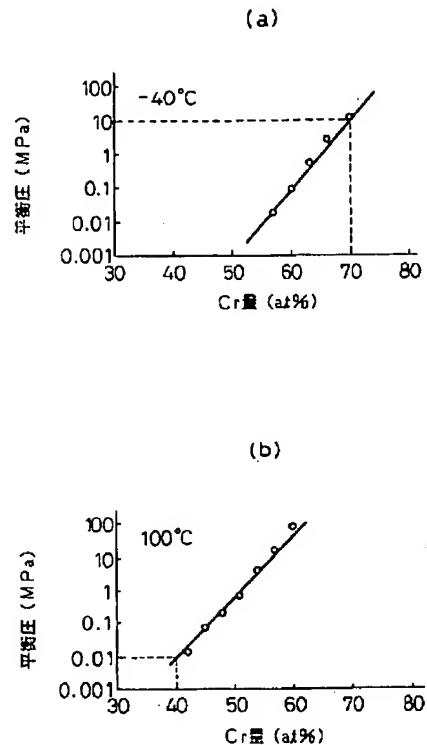
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
C 22 F 1/00

識別記号
691

F I
C 22 F 1/00

691 B
691 C

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Without using alloy elements, such as expensive V, especially about a hydrogen storing metal alloy, this invention has the hydrogen absorption/emission ability of the conventional BCC type hydrogen storing metal alloy and this level, and relates to the advantageous hydrogen storing metal alloy in manufacturing cost, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] or [that occlusion of the hydrogen gas of about 1000 times or more of own volume of an alloy is carried out, a hydrogen storing metal alloy can store it as a storage / transportation means of hydrogen, and the volume density is almost equivalent to a liquid or solid-state hydrogen] -- or it is more than it LaNi5 by which the metal of body centered cubic structures (Following BCC is called), such as V, Nb, Ta, and a TiVMn system, a TiVCr system alloy, is already put in practical use as this hydrogen-absorption material etc. -- AB5 type alloy and TiMn2 etc. -- AB2 Compared with the type alloy, carrying out occlusion of a lot of hydrogen was known for many years. This is because there are many hydrogen-absorption sites in the crystal lattice and the hydrogen storage capacity by calculation is very as large as H/M=2.0 (alloys, such as Ti, V, etc. which are about 50 atomic weight, about 4.0 wt(s)% with BCC structure).

[0003] Moreover, in a pure vanadium alloy, occlusion of the almost same about 4.0 wt(s)% as the value calculated from the crystal structure is carried out, and the abbreviation half is emitted under an ordinary temperature ordinary pressure. It is known that big hydrogen storage capacity and a good hydrogen-desorption property are similarly shown in 5A group's Nb and Ta of an element of the same periodic table. However, at pure metals, such as V, Nb, and Ta, since cost is very high, the property has been examined in the alloy of the component range which has BCC structures, such as Ti-V, by the industrial application which needs a certain amount of amounts of alloys, such as a hydrogen tank and an nickel-MH cell. The hydrogen storing metal alloy which has the capacity of equivalent level, without including V to this since all contain expensive V, although the BCC type hydrogen storing metal alloy which contains such Ti on the other hand is high capacity can expect an epoch-making cost merit in the application which needs a high capacity hydrogen tank [for electric vehicle (EV)] hydrogen storing metal alloy.

[0004] Moreover, although V is eluted in the electrolytic solution in an nickel-MH cell, with the alloy which does not contain this, application to the negative-electrode material of an nickel-MH cell is also expectable. as well-known technology of this field, to JP,4-210446,A, hydrogen storage capacity is increased with the comparatively cheap cost of materials, and it is indicated in the TiCrMo system and the TiCrMoFe system for the purpose of enlarging a reaction rate further that the amount of hydrogen absorption/emission in -40 degrees C, the efficiency which is occlusion and discharge further, and a reaction rate are arc-dissolution-improvable under high grade Ar gas atmosphere Moreover, to JP,61-176067,A, a kind of element chosen as a Ti-Cr alloy from alkaline earth metal etc. is added, and the hydrogen storing metal alloy for offering the long metal hydride electrode of the cycle life by charge and discharge is indicated.

[0005] However, in addition to the point of difficulty in activation that the reaction rate made into the problem in V system is slow, with these BCC alloys, new troubles, like there are few burst sizes only by carrying out occlusion by practical temperature and pressure are also produced. Consequently, the alloy which makes a BCC phase a main composition phase has not yet resulted in practical use. Furthermore, development of the alloy in which did not contain expensive alloy elements, such as V, and the hydrogen absorption/emission property was excellent is desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention examines replacing V in the Ti-V-Mn system of the conventional BCC type hydrogen storing metal alloy, and a Ti-V-Cr system alloy by Mo and/or W, and offers a

cheap hydrogen storing metal alloy by high capacity. Moreover, other purposes of this invention are [aforementioned] advantageous in manufacturing cost, and offer the hydrogen storing metal alloy which has the hydrogen absorption/emission property whose application in a industrial scale is enabled as a hydrogen tank or an object for nickel-MH cells with the alloy excellent in the hydrogen absorption/emission property. Moreover, another purpose of this invention attains the optimal manufacturing process for enabling manufacture in a industrial scale by the low cost with the above-mentioned new BCC alloy by the heat treatment method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As for the above-mentioned purpose, composition of general formula $Ti100-a-b Cra Xb$, however X is at least one sort of Mo and W, and the inside a and b of a formula is atomic % display, and it is attained by the hydrogen storing metal alloy which is expressed with $40 \leq a \leq 70$ and $0 < b \leq 20$, and is characterized by the crystal structure being a body centered cubic structure (BCC type). Moreover, it is attained also by the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy characterized by making as [have / a body centered cubic structure (BCC type) / the crystal structure / in ordinary temperature] by the above-mentioned purpose's holding the aforementioned alloy after the dissolution / casting, holding the aforementioned ingot for 1 to 5 hours at the temperature of 1200-1400 degrees C (however, a $TiCr_2$ single-phase field is removed), and carrying out quenching processing after that.

[0008]

[Embodiments of the Invention] As an example of the alloy of this invention, the range of an Ti-Cr-Mo system alloy is shown in drawing 1. this 3 yuan state diagram -- $TiCr_2$ of a Ti-Cr system it is -- the single phase field of a Laves phase exists and let this invention be the range which this range is avoided and the crystal structure becomes from BCC namely, within the limits surrounded by the points A ($Ti_{30}Cr_{70}$) and B ($Ti_{10}Cr_{70}X_{20}$) of drawing 1, and the segment which consists of C ($Ti_{40}Cr_{40}X_{20}$) and D ($Ti_{60}Cr_{40}$) -- however, segments other than AD -- it considers as composition including a top

[0009] On the other hand, with the alloy regularly disassembled into the detailed two phase of nano order by the spinodal decomposition in the interior also in the BCC alloy in an old this invention person's etc. knowledge, a hydrogen-desorption property is improved remarkably. the duality used as the foundations of this ternary alloy -- it is a system state diagram and it turns out especially by the Ti-Cr system, the Cr-Mo system, and the Cr-W system that the field of two-phase separation exists The state diagram of the duality of a Ti-Cr system is shown in drawing 6 as an example. In this drawing, it is $TiCr_2$. There is the solidus line of the two-phase separation which connects 1370 degrees C and an eutectoid point, and it is a uniform BCC phase at the temperature beyond this. In such a state diagram, the two phase from which the lattice constant which was formed of the spinodal decomposition and grew up to be specific crystal orientation differs will have periodic structure at intervals of 1.0 to 100nm.

[0010] According to this regular nano order period structure, the big hydrogen storage capacity which a BCC alloy has structurally can be made to be able to emit in practical temperature and a pressure region, and activation conditions can be eased, and a reaction rate can be improved. It is $TiCr_2$ of drawing 5 that the existence region of the BCC uniform phase in the alloy system of this invention was shown more concretely on the other hand. It is the pseudo-binary diagram which set Mo as the third element, and/or W to X. The heat treatment temperature of this invention is the portion $TiCr_2$ displayed with a slash, i.e., the above, in this drawing. A single phase field is excepted and it considers as the range which can be come uniformly with BCC to a room temperature.

[0011] As mentioned above, this invention enables offer of the conventional BCC type hydrogen storing metal alloy and the alloy which has the hydrogen absorption/emission ability of this level, without using expensive V. Furthermore, low-cost-ization by optimization of a manufacturing process is also enabled. Next, alloy composition and the heat treatment conditions of this invention are explained. Since alloy composition of this invention uses Ti, Cr, Mo, and/or W as a component, as compared with the hydrogen storing metal alloy which used the conventional V etc., it is the component which reduced cost and replaced V etc. by Mo and/or W, and the solution treatment range in a state diagram is expanded, therefore phase separation fully happens, and the alloy which was excellent in the hydrogen absorption/emission property with the two phase state is obtained. Hereafter, the reason for component limitation of this invention is explained. General formula $Ti100-a-b Cra Xb$, however X are atomic % displays, and are expressed with $40 \leq a \leq 70$ and $0 < b \leq 20$ by the inside a and b of Mo and/or W, and a formula. The aforementioned composition range optimizes equalization of a BCC phase, and distortion of the crystal structure in the two-phase separation state in the alloy by heat treatment, and can call them the optimal composition which the detailed organization which enables promotion of the mobility of the hydrogen as a hydrogen storing metal alloy can do.

[0012] That is, the equilibrium pressure force [in / the hydrogen absorption/emission property (pressure composition

constant-temperature-line-CT diagram) of a hydrogen storing metal alloy / less than / 40at% / in Cr] is low, and it becomes difficult to take out again the hydrogen which carried out occlusion in ordinary temperature. Moreover, the aforementioned equilibrium pressure force has [Cr] little hydrogen storage capacity in high 11 ordinary temperature at 70at% **. Furthermore, an alloy is not BCC-ized even if Mo and/or W heat-treat at 0at%. Since hydrogen storage capacity falls, it becomes moreover, less practical in 20at% **. For this reason, it limited to the above-mentioned composition range. Mo and/or the desirable range of W are 20% or less 5% or more. Moreover, the desirable range of Cr is 70% or less 50% or more.

[0013] By this invention, the BCC phase appeared the aforementioned alloy uniformly, and the heat treatment conditions as the manufacture method were specified so that the amount of hydrogen absorption/emission might be made into the maximum. That is, it is characterized by BCC-izing an alloy by holding a hardener after the dissolution / casting, holding the aforementioned ingot for 1 to 5 hours at the temperature of 1200-1400 degrees C (however, a TiCr₂ single-phase field is removed), and carrying out quenching processing in an oil or iced water after that. That is, as heat treatment conditions for this invention, a high capacity hydrogen storage capacity BCC phase will exist in stability only in 1200 degrees C or more in the alloy of the above-mentioned composition range. On the other hand, the alloy in which melting was carried out by the IH method, the arc solution process, etc. usually metamorphoses into more stable C14 Laves phase below 1200 degrees C at the time of cooling. for this reason -- in order to form a BCC phase by the above-mentioned composition -- an elevated temperature -- it is necessary to freeze a stable BCC phase to ordinary temperature

[0014]

[Example] The sample of a hydrogen storing metal alloy was created as follows as an example of this invention. Composition is **Ti27Cr66Mo7 shown in drawing 1 (b), **Ti30Cr63Mo7, **Ti33Cr60Mo7, **Ti36Cr57Mo7, and **Ti39Cr54Mo7 as the range of this invention, i.e., a composition range in ABCD of drawing 1 (a). The quality governing was carried out. About 20g ingot performed all samples by the arc dissolution in an argon which used water-cooled copper Haas. After heating at 1400 degrees C after casting for 2 hours, heat treatment which carries out water cooling is performed, an organization is set to BCC, this ingot is ground in air, and all the data of this example are 60 degrees C and 10-4torr vacuum length +50atm as activation. After carrying out the four-cycle loop of the hydrogen pressurization and performing it, the hydrogen storage capacity and the hydrogen absorption/emission property of an alloy are performed by the PCT measurement based on the vacuum condition specified for the pressure composition constant-temperature-line measuring method (JIS H7201) by the constant volume method.

[0015] Moreover, structural analysis of an alloy was performed using EDX (energy-dispersion type X diffraction) of a transmission electron microscope and attachment. The crystal structure model was created based on the information furthermore acquired with the transmission electron microscope, and lied belt analysis of powder X diffraction data was performed. Lied belt analysis can be asked for the weight fraction of each phase by calculation while it can carry out [precise]-izing of the crystal structure parameter using diffraction intensity unlike the usual X-ray diffraction method. Analysis soft RIETAN94 which the National Institute for Research in Inorganic Materials spring doctor developed was used for lied belt analysis.

[0016] Drawing 2 is drawing showing 0-degree C the hydrogen absorption and discharge process about the sample of the aforementioned [of this example] ** - **. In this drawing, it is **Ti27Cr66Mo7. And **Ti30Cr63Mo7 Hydrogen storage capacity hardly emits small. ** Ti33Cr60Mo7 And **Ti36Cr57Mo7 Hydrogen storage capacity is then improved and it is **Ti33Cr60Mo7. The Prato equilibrium pressure is about 1 MPa. Near and **Ti36Cr57Mo7 It is 1MPa then. It is the following, and occlusion and discharge show the greatest value and shows the good value also in Prato flat nature. Moreover, **Ti39Cr54Mo7 If it attaches, hydrogen storage capacity is small and the hardly emitted inclination is shown. drawing 3 -- aforementioned **Ti39Cr54Mo7 ***** -- the hydrogen-absorption property in 0 degree C and 40 degrees C is shown In this component, hydrogen storage capacity and the burst size have been improved in 40 degrees C, and the flat nature in the Prato ** is also a quite good result, and this component system found that it was promising practically.

[0017] The pressure (Prato equilibrium pressure) of the flat field of the pressure composition constant-temperature line changes with the composition ratios of Ti/Cr, as shown in drawing 8 (a) and (b). This drawing fixes Mo of an Ti-Cr-Mo system to 7at(s)% , and changes the amount of Ti and Cr. They are 0.01MPa(s) at the alloy composition which shows the absorption pressure of 10 or less MPas by this invention at -40 degrees C considered as an operating environment of applications, such as a hydrogen tank and heat pump, and 100 degrees C. Alloy composition which shows the above desorption pressure was made into the generic claim.

[0018] Moreover, the hydrogen absorption and discharge process (PCT property) of a sample which heat treatment of

water quenching was performed to drawing 4 after 2-hour maintenance at 1400 degrees C after the arc dissolution like the above about Ti41Cr56 W3 are shown. This drawing shows 40-degree C maximum hydrogen storage capacity about 2.3 Wt(s)%, it shows an about 2.4 Wt(s)% good value at 0 degree C, and 40 degrees C shows the result also with the quite good flat nature in the Prato ** also in the emission characteristic. drawing 3 and drawing 4 -- abbreviation -- it is the same hydrogen-absorption property, and from this, by W, since it is twice [about] the atomic weight of this as compared with Mo, an addition is considered that a BCC-ized effect is because it is fully obtained at least Comparison of the hydrogen absorption/emission ability of this invention material and comparison material is shown in Table 1.

[0019]

[Table 1]

試料	組成	水素吸収量(cc/g)	水素放出量(cc/g)
発明材	Ti ₃₃ Cr ₆₀ Mo ₇	598	423
	Ti ₃₆ Cr ₅₇ Mo ₇	674	502
比較材	Ti ₂₀ Cr ₇₃ Mo ₇	146	40

[0020] From this table, it is Ti33Cr60Mo7 of this invention. A burst size is 598 cc/g in 598 cc/g then, and hydrogen storage capacity is Ti36Cr57Mo7. Hydrogen storage capacity is 674 cc/g then, and the burst size shows 502 cc/g and the good value. On the other hand, at Ti20Cr73Mo7 of comparison material, as for the burst size, hydrogen storage capacity shows the quite small value by 146 cc/g as compared with 40 cc/g and the aforementioned this invention material. Clearly, this invention material has more available-hydrogen movement magnitude than a RABESU alloy, is excellent in a hydrogen absorption/emission property, and is the BCC alloy and this level containing V of the former [weighted solidity / the]. moreover, the table 2 -- composition **Ti36Cr57Mo7 ***** -- comparison shows the phase molar fraction of the BCC and the Laves phase by XRD after a hardener and heat treatment

[0021] The chart of the X-ray relative intensity of XRD (Cu electrode, output 48kv) about Ti41Cr56 W3 and a diffraction angle is shown in drawing 7 (a) and (b). (a) Drawing is a sample immediately after the arc dissolution, and the (b) view is a result about heat treatment material (1400 degrees C -> water cooling). Although the phase existed in addition to this with the Laves phase immediately after the arc dissolution, it turns out that it is BCC uniform single phase with heat treatment.

[0022]

[Table 2]

	B C C	ラーベス
母合金	0	100
1300°C × 2hr-油冷	86	14

[0023] The alloy heat-treated from this to a hardener being RABESU single phase is understood that it has BCC-ized notably.

[0024]

[Effect of the Invention] By this invention, manufacture of the BCC type hydrogen storing metal alloy which is the same level as [containing the conventional V etc.] an alloy of a hydrogen absorption/emission property is attained, without including expensive V etc. Moreover, drastic curtailment of alloy raw material expense can be aimed at. Therefore, by this invention, a high capacity BCC type hydrogen storing metal alloy can be extremely manufactured by the low cost, and the utilization to various uses is attained.

[Translation done.]